

UNIVERSITÉ DE LYON

N° 25

Faculté de Médecine et de Pharmacie

TRAVAIL DU LABORATOIRE DE PHYSIQUE MÉDICALE

SUR QUELQUES PHÉNOMÈNES

DE

FLUORESCENCE

d'origine mécanique et d'origine chimique

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 5 Décembre 1903

PAR

Edouard BRIDON

Pharmacien de 1^{re} classe

Pharmacien adjoint des Hôpitaux de Lyon

Né à Pont-de-Vaux (Ain), le 8 mars 1879



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, rue de la Méditerranée, 8

—
1903

MEIS ET AMICIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552401_0042

Faculté de Médecine et de Pharmacie

TRAVAIL DU LABORATOIRE DE PHYSIQUE MÉDICALE

SUR QUELQUES PHÉNOMÈNES

DE

FLUORESCENCE

d'origine mécanique et d'origine chimique

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 5 Décembre 1903

PAR

Edouard BRIDON

Pharmacien de 1^{re} classe

Pharmacien adjoint des Hôpitaux de Lyon

Né à Pont-de-Vaux (Ain), le 8 mars 1879



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, rue de la Méditerranée, 8

1903

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET DOYEN.
LACASSAGNE ASSESSEUR.

Professeurs honoraires

MM. PAULET, CHAUVEAU.

Professeurs

MM.

Cliniques médicales	{ LÉPINE. BONDET. BARD. PONCET. JABOULAY.
Cliniques chirurgicales	X.
Clinique obstétricale et Accouchements	GAYET.
Clinique ophtalmologique	GAILLETON.
Cliniques des maladies cutanées et syphilitiques	PIERRET.
Clinique des maladies mentales	WEILL.
Clinique des maladies des enfants	MONOYER.
Physique médicale	HUGOUNENQ.
Chimie médicale et pharmaceutique	CAZENEUVE.
Chimie organique et Toxicologie	BEAUVISAGE.
Matière médicale et Botanique	LORTET.
Parasitologie	TESTUT.
Anatomie	RENAUT.
Anatomie générale et Histologie	MORAT.
Physiologie	TEISSIER.
Pathologie interne	AUGAGNEUR.
Pathologie externe	MAYET.
Pathologie et Thérapeutique générales	TRIPIER.
Anatomie pathologique	POLLOSSON (Maurice).
Médecine opératoire	ARLOING.
Médecine expérimentale et comparée	LACASSAGNE.
Médecine légale	COURMONT (J.).
Hygiène	SOULIER.
Thérapeutique	FLORENCE.
Pharmacologie	

Professeur adjoint

Physiologie, cours complémentaire DOYON.

Chargés de cours complémentaires

Clinique des maladies des femmes	MM. POLLOSSON (A.), agrégé.
Maladies des voies urinaires	CHANDELUX.
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS.
Propédeutique médicale	ROQUE.
Propédeutique chirurgicale	ROLLET.
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN.
Anatomie pathologique	DEVIC.
Accouchements	FABRE.
Matière médicale	MOREAU.
Anatomie topographique	DURAND.

Agrégés

MM.	MM.	MM.	MM.
ROUX	SIRAUD	BÉRARD	VILLARD
COLLET	DURAND	SAMBUC	TIXIER
BOYER	PIC	BORDIER	FABRE
BARRAL	PAVIOT	COURMONT (P.)	REGAUD
MOREAU	NOVE-JOSSERAND	CHATIN	CAUSSE, ch...
VALLAS			

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. FLORENCE, président ; BEAUVISAGE, assesseur ;
MM. MOREAU et BORDIER, agrégés.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

PRÉFACE

Avant d'aborder notre sujet, nous prions M. le professeur Florence de vouloir bien agréer l'expression de notre plus respectueuse gratitude pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de cette thèse, et pour l'amabilité avec laquelle il nous a permis de puiser dans ses collections où nous avons pu trouver les essences authentiques dont nous avons besoin pour nos déterminations.

Que M. le professeur Dubois, de la Faculté des Sciences, reçoive aussi l'assurance de notre plus respectueuse reconnaissance, car c'est lui qui nous a indiqué la marche à suivre et la technique qui devait nous fournir les meilleurs résultats.

C'est au laboratoire de Physique médicale et sous la direction de M. le professeur agrégé Bordier, que nous avons eu l'avantage d'effectuer nos recherches et nos déterminations. Nous avons trouvé en lui un maître ne refusant jamais ni conseils ni encouragements, et notre titre scientifique le plus incontestable, sera d'avoir accompli dans son laboratoire et sous son habile direction une nouvelle année d'études pharmaceutiques.

Que M. le professeur Beauvisage et M. le professeur agrégé Moreau veuillent bien croire à notre reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Nous ne saurions oublier de remercier M. Aubert, pharmacien en chef des Hôpitaux de Lyon, dont nous avons eu le privilège d'être l'interne à l'hospice de la Charité.

A tous ceux de nos camarades qui nous aidèrent si complaisamment dans la traduction des textes étrangers ou dans la recherche des documents publiés sur notre sujet; à toutes les personnes enfin qui durant notre stage officinal ou pendant le cours de nos années d'études à Lyon n'ont jamais cessé de nous prodiguer les marques de leur sympathie et de leur amitié, nous sommes heureux de pouvoir adresser ici l'expression de notre plus vive reconnaissance.

Lyon, 17 novembre 1903.

INTRODUCTION

Notre travail sera divisé en cinq parties.

Dans la première nous passerons rapidement en revue l'historique de la question et les généralités sur notre sujet.

Dans la deuxième nous nous attacherons plus spécialement à l'étude de quelques phénomènes de fluorescence d'origine mécanique observés sur des produits pharmaceutiques.

L'étude des phénomènes de fluorescence d'origine chimique fera l'objet de la troisième partie.

La quatrième partie sera consacrée aux applications pratiques en pharmacologie des observations précédentes.

Enfin dans la dernière partie, nous signalerons les conclusions auxquelles nous aurons été conduit par nos expériences.

HISTORIQUE

L'idée de donner des applications pratiques en pharmacologie, aux phénomènes de fluorescence ou de phosphorescence, remonte à 1821. Bien que la phosphorescence de certains minéraux (la fluorine par exemple), ou de certains composés chimiques fût connue bien auparavant, nul n'avait songé qu'il y avait là un moyen d'essai ou d'analyse.

En 1821, Callaud, pharmacien à Annecy, constata que le sulfate de quinine chauffé devient le siège d'un phénomène lumineux et il ajoute : « La phosphorescence est d'autant plus vive et le phénomène dure d'autant plus longtemps que le sulfate de quinine est plus pur, plus blanc et plus sec », et il conclut qu'il y a là un procédé facile pour examiner le sulfate de quinine et en particulier pour y déceler la cinchonine qui, paraît-il, y était déjà frauduleusement ajoutée.

A cette note (1) Pelletier répondit : « Nous avons répété l'expérience de notre confrère sur le sulfate

(1) *Journal de pharmacie et des sciences accessoires*, 1821, n° 7, p. 579.

de quinine et nous avons reconnu l'exactitude de son observation. Un phénomène analogue a lieu avec le sulfate de cinchonine. Ce dernier sel, chauffé dans une capsule à la vapeur d'eau bouillante, devient aussi lumineux que le sulfate de quinine. Un mélange des deux sulfates (c'est le sel qu'on obtient le plus souvent en traitant les quinquinas dits de Carthagène) présente aussi les mêmes propriétés, ce qui ne permet pas de juger par cette expérience la pureté du sulfate de quinine. La quinine et la cinchonine pures ne sont pas phosphorescentes. Les acétates de ces deux bases ne le sont pas non plus. Nous n'avons pas encore eu l'occasion d'examiner d'autres sels de quinine ou de cinchonine. Si cette propriété appartient aux sulfates seuls, ce serait une chose assez remarquable. Il serait alors curieux de vérifier si les autres sulfates à bases organiques, tels que les sulfates de morphine, de strychnine, de picrotoxine, présentent les mêmes phénomènes et c'est ce que nous nous proposons d'expérimenter (1). »

Nous ne savons pas si Pelletier s'est occupé de ces recherches. Nous n'avons pas découvert dans les numéros suivants du *Journal de pharmacie*, ni dans les autres publications de l'époque, d'articles relatifs à ce sujet, mais nous avons répété les expériences tracées par Pelletier, en opérant sur presque tous les alcaloïdes, les glucosides et sur un grand nombre de bases organiques artificielles et tous les résultats ont été négatifs.

(1) *Journal de pharmacie et des sciences accessoires*, 1821, n° 7, p. 580.

En 1877, Radzizewsky découvrit que certains corps organiques chauffés avec la potasse alcoolique étaient capables de devenir « luminescents ».

« Il existe des corps organiques, dit-il (1), qui possèdent la propriété de luire dans l'obscurité aussitôt qu'ils sont mis en contact avec la solution alcoolique de potasse caustique. Ces corps sont l'hydrobenzamide, l'amarine, la lophine ainsi que le produit brut obtenu par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le benzyle, la paraldéhyde, la métaldéhyde, la furfurine, l'hydroanisamide, l'anisidine, l'hydrocinnamide » ; et Radzizewsky attribue ce phénomène à l'action combinée de la potasse caustique et de l'oxygène de l'air. « La lenteur de la réaction, ajoute-t-il, est ici une condition essentielle. » Chevreul conteste le rôle de l'oxygène de l'air dans ce phénomène et il cite comme exemple les corps les plus oxydables à l'air (acide pyrogallique) qui ne sont pas « luminescents. »

En 1900 M. Raphaël Dubois, professeur à la Faculté des sciences de Lyon, reprend les expériences de Radzizewsky et constate qu'un grand nombre de composés organiques non signalés par cet auteur jouissent de la même propriété. Il cite notamment les essences de camomille, de cumin, de romarin, de rose, d'illicium anisatum, et surtout l'esculine sur laquelle il insiste longuement et il laisse même entrevoir qu'il y a là un procédé rapide d'essai des essences.

Tout récemment M. Lebon (2) reconnaît que le

(1) *Comptes rendus Académie des sciences*, LXXX, IV, p. 305.

(2) LEBON : *Revue scientifique*, novembre 1902, n° 19, 20, 21.

sulfate de quinine jouit, pendant sa phosphorescence de la propriété de décharger un électroscope à feuilles d'or, et il put même mesurer la vitesse de décharge en construisant un électroscope spécial dont les feuilles d'or divergent en face d'un arc divisé en degrés.

Les phénomènes lumineux chez les végétaux et chez les animaux sont fréquents et bien étudiés. Chez les végétaux un certain nombre de champignons parmi lesquels nous citerons : les agarics ; *Agaricus olearius* ; *A. igneus* ; *A. noctiluceus* de Manille ; *A. Gardneri* du Brésil ; l'*Auricularia phosphorea* ; le *Polyporus citrinus* ; le *Rhizomorpha subterranea* ; le *R. setiformis*, etc., etc.

Parmi les animaux un certain nombre de poissons et d'insectes jouissent de propriétés analogues.

Enfin presque tous les microbes, dont les fonctions fluorescigène et photogène, ont été dans ces dernières années l'objet de très importants travaux.

Considérations générales sur les phénomènes de fluorescence.

Au point de vue physique la fluorescence est un phénomène connu depuis fort longtemps. Il fut observé tout d'abord sur quelques minéraux et sur quelques cristaux (spath fluor ou fluorure de calcium), qui semblent, lorsqu'ils sont éclairés, être eux-mêmes une source lumineuse ou tout au moins entourés d'une

sorte de gaine lumineuse opalescente. C'est cette émission qui constituait la fluorescence.

On constata plus tard que les minéraux n'étaient pas seuls à jouir de cette particularité et qu'on peut l'observer aussi sur des liquides : solutions aqueuses de sels d'alcaloïdes (sulfate de quinine), de glucosides (esculine), sur les solutions alcooliques de chlorophylle, d'orseille ou de tournesol, sur les solutions de sels d'urane, le verre urané, etc., etc.

Herschell constata qu'un rayon lumineux ayant traversé une lame fluorescente n'est plus capable de donner une nouvelle fluorescence quand il tombe sur un corps qui cependant jouit de cette propriété, et, comme il remarqua que le phénomène semble se localiser à la surface des objets, il lui donna le nom de « diffusion épipolique. »

Ce sont les rayons chimiques qui agissent le plus activement pour produire la fluorescence (les rayons violets et ultra violets); les sources lumineuses riches en rayons chimiques sont donc plus aptes que les autres à donner ces résultats. C'est ce qui s'observe avec la flamme du magnésium riche en rayons photochimiques ou avec la lumière électrique. Si au moyen d'une solution de sulfate de quinine on trace sur une feuille de papier quelques caractères, ceux-ci sont invisibles à la lumière solaire ou à celle d'une lampe, mais deviennent visibles lorsqu'on dirige sur eux un rayon de lumière électrique rendu obscur par le passage dans une lame très fortement colorée. Becquerel n'admet pas de différence entre la phosphorescence et la fluorescence sauf au point de vue

de la durée. « La fluorescence, dit il, est une phosphorescence de durée excessivement courte. » Dans les deux cas les corps sont doués d'une activité spéciale absorbant les rayons lumineux et les émettant après les avoir modifiés. L'émission *immédiate* donne lieu aux phénomènes de *fluorescence*, l'émission plus ou moins *retardée* constitue les phénomènes de *phosphorescence*.

La *fluorescence* d'une façon générale est le phénomène lumineux dont un corps est le siège *pendant* que ce corps est excité par des radiations de longueur d'onde plus petite que celles qu'il émet *pendant* l'excitation. La fluorescence se distingue de la phosphorescence par ce fait que l'émission de lumière par le corps phosphorescent dure *après* l'excitation. Une solution de fluorescéine est *fluorescente* tant qu'elle est soumise à l'action de radiations bleues ou violettes. Dès que les radiations excitantes cessent d'agir, la fluorescence s'éteint.

Le sulfure de baryum devient phosphorescent lorsqu'il a été soumis à l'action de radiations actiniques, et la phosphorescence persiste un certain temps après l'excitation.

Mais on doit prendre la définition de la fluorescence dans un sens plus large et plus général. Le phénomène de fluorescence peut être observé avec des excitants autres que la lumière. Au nombre des excitations susceptibles de produire la fluorescence nous placerons, en outre de l'excitation lumineuse, l'excitation électrique, l'excitation calorifique, l'excitation mécanique et l'excitation chimique.

C'est ce que nous résumons par le tableau suivant :

Excitation	{	mécanique	1
		chimique	2
	{	lumineuse	3
		physique { électrique	4
		calorifique	5

Tous les phénomènes de fluorescence que l'on peut observer rentrent dans l'une ou l'autre de ces cinq catégories.

Comme exemple de fluorescence consécutive à une action mécanique, nous citerons la fluorescence produite par l'écrasement ou la pulvérisation de la saccharose.

Comme exemple de fluorescence d'origine lumineuse, nous citerons les solutions de fluorescéine, de sulfate de quinine, d'esculine. Comme exemple de fluorescence d'origine calorifique, nous citerons le sulfate de quinine chauffé ou l'acide borique fondu.

Les effluves produites par des décharges dans des gaz raréfiés sont des fluorescences consécutives à l'excitation électrique (rayons X, effluves, tubes de Crookes).

Enfin comme exemple de fluorescence ayant pour cause une action chimique, nous citerons l'action sur les huiles essentielles de la potasse en solution alcoolique, phénomènes qui seront décrits avec toute leur technique dans notre troisième chapitre.

On a jusqu'ici considéré ces phénomènes comme n'ayant entre eux qu'une très lointaine analogie. On réservait la dénomination de fluorescence aux phé-

nomènes lumineux qui ont pour cause la seule excitation lumineuse, tandis que l'on classait sous le nom de *luminescence* les phénomènes consécutifs à une excitation chimique, et l'on était obligé de recourir à des hypothèses souvent peu fondées, pour expliquer certains faits qui ne rentraient pas directement dans ces catégories.

Ces phénomènes qui, au premier abord, semblaient si différents par leur nature et surtout par leur cause, nous apparaissent aujourd'hui comme analogues, nous dirions même tout à fait identiques. Leur cause est unique : c'est l'énergie. Le principe de la transformation de l'énergie reçoit ici une nouvelle application.

L'énergie mécanique au lieu de se transformer intégralement en énergie calorifique, par exemple, ne se transforme que partiellement en cette dernière et l'autre partie se transforme en énergie lumineuse. Voilà une fluorescence d'origine mécanique.

Une réaction chimique dégage-t-elle de la chaleur ? c'est parce qu'il y a transformation d'énergie chimique en énergie calorifique, et si cette transformation n'est pas totale l'excédent d'énergie donnera naissance à un phénomène lumineux.

Nous pourrions multiplier les exemples, mais nous y reviendrons d'ailleurs plus loin.

Parmi les phénomènes que nous venons de grouper nous laisserons de côté les phénomènes de fluorescence dus à une excitation lumineuse, connus et étudiés depuis longtemps.

Les phénomènes de fluorescence consécutifs à une

action électrique (décharges dans les gaz raréfiés, effluves) ont été dans ces dernières années l'objet de travaux et d'études approfondies pour qu'il ne soit pas nécessaire d'y revenir ici.

Nous nous appliquerons donc tout spécialement à l'étude de deux groupes de phénomènes de fluorescence, ceux qui sont dus à une excitation mécanique et ceux, beaucoup plus intéressants au point de vue des conclusions pratiques auxquelles ils nous ont conduit, qui ont pour cause une excitation chimique.

DEUXIÈME PARTIE

Phénomènes de fluorescence d'origine mécanique

Les premiers phénomènes de cette catégorie qui ont été décrits, furent observés sur la saccharose et le sucre de canne passa longtemps pour être le seul à jouir de ces propriétés. Nous avons eu l'idée de rechercher quels étaient parmi les sucres, et plus particulièrement parmi ceux qui répondent comme la saccharose à la formule brute $C^{12}H^{22}O^{11}$, les corps qui pouvaient jouir de propriétés analogues, et nous avons constaté que la lactose présente des caractères identiques. Aucun autre sucre n'a donné lieu par le choc à des phénomènes lumineux. Cela tient peut-être à ce que les autres sucres soumis à l'expérimentation (glucose, etc.) étaient amorphes ou mal cristallisés, en tout cas ne présentaient jamais un état cristallin comparable à celui de la lactose et de la saccharose et nous verrons plus loin l'influence que possède la cristallisation.

Nous avons été mis sur la voie de recherches semblables sur des produits pharmaceutiques par l'obser-

vation faite sur du valérianate de quinine que nous pulvérisions au moment où le jour commençait à tomber. Pendant que nous écrasions au mortier les petits cristaux de valérianate de quinine, nous avons aperçu sous le pilon des traces lumineuses, peu visibles à cause de l'éclairement encore trop grand de la pièce. Mais, nous étant transporté dans un local complètement obscur, nous nous sommes rendu compte de la grande netteté du phénomène. Nous avons pensé de suite que le valérianate de quinine n'était pas le seul à jouir de cette propriété et, nous rappelant que le sulfate de quinine chauffé peut devenir lui aussi fluorescent (fluorescence calorifique), nous avons supposé qu'il devait y avoir une relation entre ces deux cas, et que tous les sels de quinine devaient jouir de propriétés analogues. Nos recherches ont porté sur les autres sels de quinine et particulièrement sur les sels à acide organique (tannate, salicylate) mais nous n'avons rien observé. Les mêmes résultats négatifs furent fournis avec les sels de l'acide valérianique (valérianate de zinc, d'ammoniaque, etc.).

Parmi les autres alcaloïdes ou glucosides et parmi leurs sels, nous n'avons pas non plus rencontré de corps donnant par l'excitation mécanique une émission de rayons lumineux, mais nous avons obtenu d'excellents résultats avec le salophène (éther salicylique de l'acétylparamidophénol). Ce sel trituré au mortier, frappé dans une capsule avec un agitateur ou même tout simplement écrasé sur un papier glacé avec une spatule métallique donne une fluorescence

très visible et qui permet d'apercevoir très nettement les parois de la capsule ou du mortier. En percutant rapidement avec l'extrémité d'un agitateur, on obtient une série de petites aigrettes violacées comparables par leur aspect aux décharges qui se produisent dans un tube de Crookes.

On peut obtenir avec la phénacétine une fluorescence, mais dont l'intensité ne peut pas être comparée à celle que donne le valérianate de quinine ou le salophène.

Nos recherches ont été infructueuses avec un très grand nombre de corps soumis à l'expérimentation et parmi lesquels nous citerons : les amidophénols, le menthol, le thymol, le gaïacol (son carbonate et son phosphate), l'europhène, le citrophène, les phénols (phénol ordinaire, résorcine, pyrocatechine, hydroquinone), les naphthols α et β , le salol, le bétol, la chloralose, la terpine, le tannigène, sulfonal, trional, tétronal, exalgine, chloral, acétanilide, antipyrine, aspyrine, pyramidon, hypnal, cryogénine, etc.

Action sur la plaque photographique. — Nous avons dû pour cette étude revenir aux corps précédemment indiqués et nous avons surtout étudié le salophène, parce que c'est lui qui nous a donné la fluorescence la plus intense. Nous nous sommes demandé d'abord si les rayons émis pendant la fluorescence d'origine mécanique sont capables d'impressionner la plaque photographique. Voici les résultats constatés :

1° Les radiations émises pendant la fluorescence

du salophène agissent sur une plaque photographique à la manière de la lumière solaire. En appliquant sur une capsule de porcelaine contenant le salophène une plaque au gélatino-bromure d'argent (gélatine en dessous) et en ménageant latéralement une ouverture pour le passage de l'agitateur qui devait produire l'excitation mécanique du salophène, nous avons obtenu en développant après quinze à vingt minutes de pose une image très nette de la capsule sur le cliché.

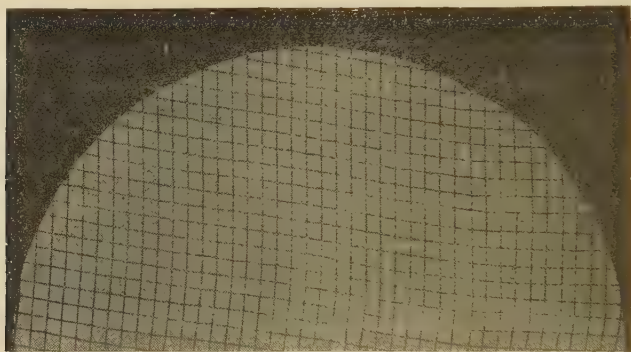


Fig. 1. — Image d'une grille métallique montrant l'action des phénomènes de fluorescence d'origine mécanique sur une plaque au gélatino-bromure.

2° Ces rayons ne traversent pas les lames métalliques ; une première expérience faite avec un cache en aluminium nous a prouvé l'imperméabilité de ce métal à ces radiations. Une deuxième expérience, cette fois avec une grille de fer à réseau peu serré, nous a donné sur le cliché une image très nette de ce treillis. Enfin, par des dispositifs identiques, nous avons constaté l'opacité du cuivre, du zinc, de l'argent, etc.

3° Le papier et le bois sont opaques à ces radiations.

4° Le verre est transparent : une lame de verre appliquée sur la gélatine n'a pas laissé de traces sur le cliché. C'est à peine si au développement on pouvait en distinguer les contours. Une autre preuve de la perméabilité du verre existe dans l'expérience suivante : nous avons pu impressionner une plaque photographique placée sous un petit cristalliseur de verre remplaçant la capsule des expériences précédentes.

Des essais identiques ont été reproduits avec le valérianate de quinine et nous avons été conduit à des résultats identiques, quant à la nature des radiations lumineuses émises, et quant à l'opacité ou à la transparence des corps cités plus haut vis-à-vis de ces radiations. Mais la pose avec le valérianate de quinine a dû être prolongée davantage à cause de la moins grande richesse en rayons chimiques. Quant à la phénacétine, son action est beaucoup plus faible ; après quarante minutes de pose nous n'avons obtenu au développement qu'une image à peine visible de la capsule.

Influence de l'état cristallin. — Pourquoi cette propriété est-elle dévolue à un petit nombre de corps seulement, de constitution chimique si différente, tandis qu'elle n'appartient pas à d'autres, offrant cependant avec les premiers de grandes analogies de constitution. Il y a une relation entre le système cristallin des corps et les propriétés optiques qui nous

occupent. Quoi qu'il en soit, nous avons cherché à voir si l'écrasement complet des cristaux ne faisait pas disparaître la fluorescence mécanique. Si l'on triture longuement et vivement le salophène, les rayons lumineux émis, d'abord intenses, diminuent peu à peu d'intensité, au fur et à mesure que l'état cristallin fait place à l'état pulvérulent, et si l'on continue longtemps la porphyrisation pour avoir une poudre parfaitement ténue, ce dont on s'assurera d'ailleurs en enlevant, au moyen du tamis de soie, les particules grossières qui auraient pu échapper, on obtient un salophène « inactif », c'est-à-dire ne donnant plus par action mécanique trace de fluorescence. Mais si ce salophène inactif est traité par un dissolvant neutre approprié (alcool à 95° ou mélange de 2 parties d'alcool pour 1 d'éther), si l'on fait avec ce dissolvant une solution saturée à chaud de façon à obtenir par refroidissement une cristallisation, on constate, après avoir recueilli les cristaux et les avoir séchés, que ce salophène, précédemment inactif, jouit de nouveau des mêmes propriétés et est redevenu actif, c'est-à-dire qu'il redevient fluorescent par la trituration ou l'écrasement.

La même expérience réussit très bien avec le valériate de quinine, la cristallisation dans ce cas est plus pénible, on y parvient cependant en employant comme dissolvant l'alcool ou le chloroforme.

L'identité est donc absolue entre ces phénomènes de fluorescence et ceux connus depuis fort longtemps qui se produisent avec la saccharose. Nous avons pu en effet obtenir une saccharose inactive par la pulvé-

risation, et cette pulvérisation n'a pas besoin d'être aussi complète que pour le salophène. On y parvient après vingt minutes environ de trituration au mortier. En faisant cristalliser ce sucre « inactif » dans un dissolvant approprié, qui sera cette fois l'eau, nous avons obtenu des cristaux donnant une fluorescence par excitation mécanique.

Il est un fait intéressant à signaler : la nature du corps qui frappe ne semble pas influencer beaucoup sur les résultats, sauf dans le cas de la saccharose qui donne une fluorescence plus vive quand on la frappe avec un bloc de même substance.

Enfin les rayons lumineux émis pendant la fluorescence d'origine mécanique des corps cités plus haut, ne possèdent pas la propriété de décharger un électroscope à feuilles d'or.

Comment peut-on expliquer ces phénomènes lumineux ? Il est parfaitement démontré que la pulvérisation dégage de la chaleur, il y a transformation d'énergie mécanique en énergie calorifique. Il n'est donc pas étonnant que pour certains corps il y ait transformation d'énergie mécanique en énergie lumineuse. Mais cette transformation ne s'effectue pas totalement au profit de la seconde. Même pendant la pulvérisation d'un corps qui devient fluorescent par le choc, on observe une élévation de température, et il n'est pas douteux qu'il y ait entre ces deux faits une relation que l'on pourrait peut-être établir, en utilisant comme moyen d'excitation mécanique une force parfaitement connue, que l'on peut facilement et très exactement mesurer, en évaluant au moyen d'un

calorimètre très sensible, la quantité de chaleur gagnée pendant la pulvérisation par un corps fluorescent d'une part et par un corps non fluorescent d'autre part, il est probable que le deuxième corps doit s'échauffer davantage et qu'il y a même une relation entre la différence des deux quantités de chaleur gagnée et la quantité de lumière produite.

TROISIÈME PARTIE

Phénomènes de fluorescence d'origine chimique.

Les phénomènes de fluorescence d'origine chimique sont de beaucoup les plus nombreux et les plus importants, surtout si l'on range dans ce groupe un certain nombre de phénomènes qui, en apparence, peuvent appartenir à d'autres catégories, mais dont la cause réelle est de nature chimique. La fluorescence du sulfate de quinine chauffé, que nous avons rangée parmi les fluorescences d'origine calorifique, pourrait tout aussi bien rentrer dans les fluorescences d'origine chimique. Si nous chauffons du sulfate de quinine et si nous l'examinons dans l'obscurité pendant qu'il se refroidit, nous constatons qu'il est le siège d'un phénomène lumineux très intense. L'excitation apparente est la chaleur. C'est donc un phénomène lumineux consécutif à une excitation calorifique, mais elle est simultanée à une action chimique : la réhydratation des cristaux de sulfate de quinine, dont l'élévation de température a chassé l'eau de cristallisation. Suivant que nous envisageons l'une

ou l'autre de ces deux causes, nous pourrions classer ce phénomène soit dans les fluorescences, soit dans les phosphorescences. Le phénomène lumineux se manifeste *après* que l'on a chauffé (ou plus exactement il n'apparaît qu'après que l'on a cessé de chauffer) : c'est donc une *phosphorescence* d'origine calorifique. Mais d'autre part ce phénomène lumineux se produit *en même temps* que la réhydratation. C'est donc une *fluorescence* d'origine chimique, puisque nous avons vu qu'une fluorescence est une phosphorescence de durée extrêmement courte et qui cesse en même temps que l'agent excitateur qui lui a donné naissance.

Cette hypothèse de considérer ce phénomène lumineux comme conséquence de l'hydratation, est parfaitement démontrée par l'expérience. Si pendant qu'il est le siège de phénomènes lumineux nous dirigeons sur le sulfate de quinine de la vapeur d'eau ou un gaz humide, ou plus simplement l'haleine, nous constatons que le phénomène devient plus intense en même temps qu'il est moins durable. Aucun autre gaz (oxygène, acide carbonique, ammoniac) ne jouit de propriétés semblables s'il a été au préalable bien desséché. Mais si l'on porte la capsule contenant le sulfate de quinine chauffé sous une cloche dont l'air a été desséché par l'acide sulfurique, la fluorescence diminue d'intensité d'une façon très notable, et il est probable qu'elle serait nulle dans le vide ou dans un gaz privé de toute trace d'humidité.

Le sulfate de cinchonine est loin de donner un phénomène lumineux aussi intense que le sulfate de

quinine. Certains échantillons de sulfate de cinchonine très purs nous ont donné une réaction à peine sensible, et qui sait si cette réaction n'était pas due à des traces de sulfate de quinine que le sulfate de cinchonine pouvait contenir.

Enfin l'acide borique présente aussi cette particularité de fluorescence d'origine apparente calorifique et d'origine réelle chimique. Mais ce n'est qu'à température très élevée que le phénomène se produit, il faut chauffer au rouge dans un creuset et observer pendant le refroidissement.

La découverte des phénomènes de fluorescence consécutifs à une action *purement chimique*, est due à Radzizewsky, qui signala en 1877 un certain nombre de corps organiques, capables de donner une « luminescence » : la lophine, l'amarine, la paralaldéhyde, la métaldéhyde, l'hydrobenzamide, la furfurine, l'hydroanisamide, l'anisidine, l'hydrocinnamide, etc. (1).

En 1901, M. R. Dubois complète la liste de Radzizewsky en signalant comme photogènes un certain nombre d'huiles essentielles (romarin, rose, camomille, badiane) et un glucoside, l'esculine (2); et à cette liste déjà si longue, nous verrons qu'il est possible de faire encore de nombreuses additions.

Principe. — Toutes ces expériences reposent sur le principe suivant : si l'on fait agir sur une essence un agent d'hydratation (nous verrons plus loin auquel on doit donner la préférence), il se produit un phéno-

(1) *Comptes rendus Acad. des sciences*, LXXX, IV, n. 305.

(2) *Comptes rendus Acad. des sciences*, 1901, p. 431, 432.

mène lumineux dont la durée et l'intensité varient avec l'essence employée, et aussi pour une même essence avec sa plus ou moins grande pureté ou avec son ancienneté. Si l'on mesure ces constantes, on peut en déduire des nombres précieux pour la recherche des falsifications de quelques huiles essentielles.

Intensité. — La mesure de l'intensité présente quelques difficultés, à cause de la trop faible durée du phénomène et aussi en ce que cette intensité de la source lumineuse est loin d'être constante : vive au début, elle va en s'affaiblissant de plus en plus, si bien qu'il est souvent difficile de saisir le moment précis où elle cesse tout à fait. On peut néanmoins parvenir à la mesurer en cherchant quelle est l'épaisseur d'un liquide coloré qui est capable de l'éteindre. Une solution de sulfate ferreux additionnée de tannin donne de mauvais résultats, car le tannate de fer insoluble reste d'abord en suspension, puis se précipite peu à peu. On obtient de meilleurs résultats avec une solution de sulfate de cuivre ammoniacal :

Sulfate de cuivre pur.	1 gramme
Ammoniaque à 22°	10 c.c.
• Eau distillée q. s. pour . . .	100 c.c.

Ou avec une solution de bichromate de potasse :

Bichromate de potasse.	5 grammes
Eau distillée, q. s. pour. . . .	100 c.c.

On peut opérer par tâtonnement au moyen d'un tube gradué, l'œil et la source lumineuse étant placés

selon l'axe du tube, l'œil au-dessus, la source lumineuse au-dessous. On peut utiliser dans ce but une éprouvette graduée dont on a calculé une fois pour toutes la longueur d'une division volumétrique, et en laissant tomber dans l'éprouvette la solution colorée jusqu'à ce que l'on cesse d'apercevoir la source lumineuse. A ce moment on lit la division de l'éprouvette graduée et on convertit la longueur en centimètres.

Mais il est de beaucoup préférable d'utiliser pour ces déterminations le *colorimètre de Dubosq*. On sait que cet appareil, destiné à comparer l'intensité de deux colorations ou à les mesurer, l'une d'elles étant prise pour unité, consiste en deux tubes cylindriques de verre destinés à recevoir les liquides colorés; deux prismes de cristal peuvent s'y enfoncer plus ou moins et l'on peut lire sur une règle de cuivre placée latéralement la hauteur de la colonne de liquide traversée par le rayon lumineux. En cherchant par tâtonnement à amener les deux demi lunules à être également colorées, et en lisant les hauteurs des colonnes de liquide, on peut écrire que les intensités colorantes des deux solutions sont en raison inverse de leurs épaisseurs respectives. Dans le cas qui nous occupe nous dirons que les épaisseurs de liquide coloré, nécessaires et suffisantes pour absorber les rayons émis par les sources lumineuses, sont en raison directe de l'intensité de ces sources.

Cet appareil permet donc de comparer deux intensités dans le cas où l'on provoque simultanément le phénomène sur deux corps différents.

Enfin on peut encore évaluer l'intensité de ces

fluorescences en cherchant à les éteindre, non plus au moyen d'une lame absorbante liquide, mais au moyen d'une lame solide. Deux prismes de verre fumé à angle au sommet très aigu, glissant l'un sur l'autre de façon à obtenir une épaisseur variable de la lame absorbante. Ce procédé est moins pratique que le précédent à cause de la difficulté d'obtenir des prismes de verre fumé dont la teinte soit très homogène.

Examen spectroscopique. — C'est un caractère physique très intéressant mais dont l'étude présente de grandes difficultés. A cause de la trop faible intensité de la source lumineuse d'abord, à cause de sa trop faible durée ensuite; on n'observe rien de bien net soit au spectre d'émission, soit au spectre d'absorption. On ne constate qu'une teinte homogène rose violacée, parfois grisâtre. Jamais de raies ni de bandes caractéristiques.

Réactif. — Les agents chimiques donnant avec les essences des réactions produisant la fluorescence sont les alcalis caustiques. Le meilleur réactif consiste en une solution saturée à froid de potasse caustique aussi pure que possible (potasse à l'alcool que l'on trouve dans le commerce sous forme de cylindres ou de pastilles). L'alcool à 95° donne de bons résultats mais il est préférable d'employer l'alcool absolu. La solution aqueuse de potasse doit être rejetée de même que la lessive de soude. La solution alcoolique de soude ne donne pas de résultats. Enfin avec l'alcoolate de

baryte on obtient avec quelques essences une vague fluorescence, mais les résultats sont négatifs avec beaucoup d'autres. Ceci s'explique en partie en songeant que la potasse ou la baryte caustiques en solutions alcooliques, ne sont pas de simples dissolutions mais de véritables combinaisons, combinaisons bien instables, il est vrai, puisqu'une addition d'eau suffit à les dissocier, mais qui est la cause de cette propriété que l'on ne rencontre pas chez les solutions aqueuses des mêmes alcalis.

Nous avons donc adopté comme réactif une solution alcoolique saturée à froid de potasse caustique. Il est nécessaire de ne préparer le réactif que par petites quantités afin de l'avoir toujours récent et de le rejeter dès qu'il prend une teinte brunâtre.

Technique à employer. — Voici le manuel opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats : 2 à 3 c.c. de réactif sont versés dans un tube à essai et chauffés rapidement dans la flamme d'un bec de Bunsen. On laisse alors tomber dans ce tube 3 ou 4 gouttes d'essence en évitant de les faire couler contre les parois. On agite rapidement et on examine dans l'obscurité. Quelquefois immédiatement, le plus souvent après quelques secondes, on observe un phénomène lumineux qui s'accroît beaucoup par agitation à l'air.

Pour bien observer il convient de prendre les précautions suivantes : ne pas passer du grand jour dans la chambre noire pour y faire une observation, mais séjourner longtemps (20 minutes au moins) dans

une salle peu éclairée (avec une source lumineuse dont l'intensité ne dépasse pas celle d'une bougie, un bec de gaz en veilleuse par exemple), cet éclairage est suffisant pour effectuer les manipulations, après quoi il faut attendre et observer dans l'obscurité complète (1).

(1) « Voir à ce sujet le très intéressant travail de M. A. Beclère. (*Archives d'électricité Médicale* 1899, 469) où est étudiée, tant au point de vue physique qu'au point de vue physiologique, l'influence d'un séjour prolongé dans l'obscurité sur la sensibilité rétinienne.

Après un séjour dans l'obscurité l'œil est impressionné par de faibles intensités qui d'abord le laissent tout à fait insensible.

« Si l'on passe du grand jour dans un local très faiblement éclairé, on ne perçoit d'abord aucune sensation lumineuse : on croit être dans la plus complète obscurité ; puis après quelques minutes l'œil reçoit des impressions d'abord faibles qui peu à peu deviennent plus vives, si bien qu'au bout d'un certain temps tous les objets contenus dans la salle sont perçus distinctement. »

« Ce fait si connu, on l'exprime communément en disant qu'il faut un certain temps pour s'habituer à l'obscurité. Mais cela n'est pas une explication. Il n'y a pas longtemps, on tentait de l'expliquer par la fatigue à laquelle venait d'être soumise la rétine sous l'impression d'une vive lumière. Elle avait besoin de repos avant de recouvrer toute sa sensibilité. La part de fatigue existe, il est vrai, pour le nerf optique comme pour les autres nerfs et c'est un élément à ne pas négliger complètement.

Mais on sait aujourd'hui de sources certaines que dans les variations de la sensibilité visuelle dont il vient d'être question la fatigue et le repos du nerf optique ont un rôle très accessoire. C'est au Dr Parinaud (H. Parinaud. *La vision, étude physiologique*, Paris, Octave Doin, 1898) qu'on doit la nouvelle interprétation du phénomène. Ses recherches expérimentales ont démontré que le séjour dans l'obscurité provoque un véritable accroissement de la sensibilité rétinienne, d'ailleurs très inégal vis-à-vis des différentes parties du spectre solaire, qu'il s'agit en réalité d'une fonction tout à fait spéciale à laquelle il a donné le nom d'adaptation rétinienne; s'appuyant à la fois sur des faits fournis par l'expérimentation physiologique, par la pathologie, par l'anatomie comparée, il a localisé anatomiquement cette fonction spéciale dans certains éléments de la rétine, dans les bâtonnets à l'exclusion des cônes, et il a fait dépendre physiologiquement son

Pour des déterminations plus précises et pour arriver à des résultats numériques, nous avons effectué nos recherches sur des quantités toujours identiques d'essence et de réactif. Nous avons adopté 2 c.c. de solution alcoolique de potasse et 5 gouttes

existence de la sécrétion du pourpre rétinien, la substance fluorescente qui imbibe le segment externe des bâtonnets.

C'est grâce à cette fonction spéciale de la rétine, l'adaptation aux faibles intensités de lumière, que nous pouvons voir encore convenablement avec des éclairages relativement faibles, comme celui du crépuscule, celui de la lune, celui des lumières artificielles qui éclairent les rues ou nos appartements.

L'acuité visuelle varie d'un individu à un autre et pour un même individu d'un jour à l'autre ; « enfin il existe un trouble de la sensibilité rétinienne connu sous le nom d'*héméralopie* qui consiste essentiellement, comme l'a montré le Dr Parinaud, en une diminution ou en une abolition de cette fonction spéciale de l'adaptation de la rétine aux faibles intensités de lumière. »

L'accroissement de sensibilité de la rétine qui caractérise l'adaptation à l'obscur intéresse inégalement les lumières de longueur d'onde différente, il est d'autant plus grand que la longueur d'onde est plus petite. L'influence de l'adaptation, nulle pour le rouge spectral, devient considérable pour le violet et l'ultra violet.

Avec plus de précision, en cherchant pour les différentes radiations du spectre solaire, en particulier pour les radiations voisines des raies de Fraunhofer, quelles différences existent entre la sensibilité de la rétine non adaptée et celle de la rétine adaptée, le Dr Parinaud a trouvé que l'accroissement de sensibilité produit par l'adaptation rétinienne est représenté au voisinage de chacune des raies de Fraunhofer par les chiffres suivants :

Raies	A	B	C	D	E	F	G	H
	0	0	50	100	500	1400	?	

Le Dr Parinaud n'a pu indiquer avec une approximation suffisante l'influence de l'adaptation au delà de la raie G du spectre située on le sait, à peu près à la limite du bleu et du violet. Il croit pouvoir admettre que la progression indiquée par ces chiffres se prolonge non seulement jusqu'à l'extrémité du spectre visible, mais encore jusque dans le spectre ultra-violet, et fait ressortir combien l'accroissement de sensibilité produit par l'adaptation doit être considérable pour les

d'huile essentielle. C'est avec ces proportions que nous avons déterminé la durée de la fluorescence relative à chaque essence — chiffres qui seront cités plus loin. — Pour ces modifications le dispo-

rayons de très courtes ondes ; de fait, le spectre ultra-violet dit invisible devient parfaitement visible avec une adaptation suffisante de la rétine.

« L'accroissement de sensibilité de la rétine qui caractérise l'adaptation à l'obscur ne porte que sur l'intensité lumineuse de la couleur qui, tout en paraissant plus lumineuse, devient moins saturée ».

L'effet produit par cette modification subjective de l'appareil visuel est à peu près le même que si l'on ajoutait de la lumière blanche à la couleur observée. Finalement la sensibilité pour la lumière devient tellement prépondérante sur celle de la couleur que, sous une faible intensité, les couleurs spectrales les plus pures sont perçues à l'état de lumière incolore, le rouge excepté.

Le fait signalé par le Dr Parinaud est très facilement vérifié au cours de l'examen radioscopique. L'écran au platino-cyanure de baryum vu à la lumière du jour présente une couleur d'un jaune vert, plutôt verte que jaune, très caractéristique, quand, dans l'obscurité il devient fluorescent sous l'influence des rayons Röntgen ; la lumière qu'il donne paraît d'abord jaune, elle se rapproche comme couleur de la lumière produite par les lampes électriques à incandescence, puis à mesure que l'adaptation accroît la sensibilité rétinienne la lumière de l'écran paraît à la fois de plus en plus intense et de moins en moins colorée. Finalement l'écran brille d'un vif éclat tout à fait incolore.

Le Dr Parinaud interprète de la façon suivante le processus par lequel le pourpre visuel produit cette modification de la rétine qui augmente la sensibilité pour certaines radiations.

« L'action du pourpre visuel est dû à sa fluorescence : le spectre, dont la visibilité est augmentée après un séjour prolongé dans l'obscurité, est celui qui agit sur les substances fluorescentes et cette augmentation de la visibilité est d'autant plus grande que les rayons sont plus réfrangibles, c'est-à-dire que leur propriété de développer la fluorescence est plus grande. Sous l'influence de l'obscurité se développe au fond de l'œil un écran fluorescent naturel, constitué par l'erythropsine ou pourpre rétinien dont est imbibé le segment externe des bâtonnets. »

(BÉCLÈRE : *Archives d'Electricité médicale*, 1899, 469).

sitif a dû être quelque peu modifié : un brûleur de Bunsen est entouré de toutes parts de carton d'amiante de façon à ce que la flamme chauffante ne projette dans l'obscurité du laboratoire aucune clarté ; au-dessus une capsule de porcelaine de 500 c.c. environ reposant très exactement sur un coussinet

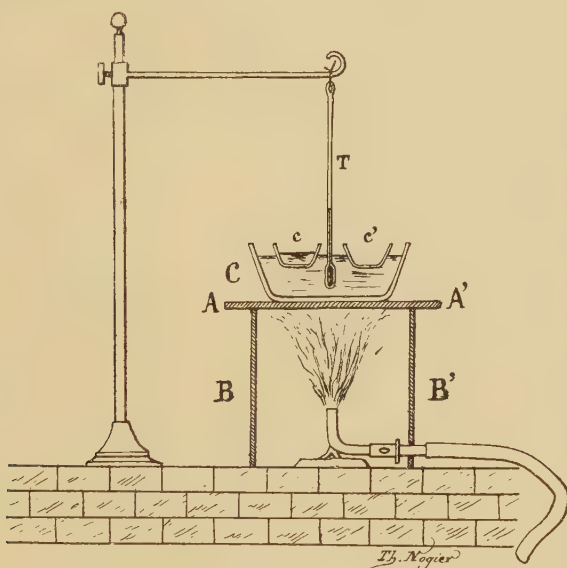


Fig. 2. — AA', BB' carton d'amiante. — C, capsule servant de bain-marie ; c, capsule contenant l'essence et le réactif ; c', capsule témoin. — T, thermomètre.

d'amiante (on peut même obturer avec de la laine d'amiante toutes les fissures par lesquelles pourrait passer un rayon lumineux). La capsule de porcelaine sert de bain-marie à une autre capsule de 30 c.c. environ dans laquelle on place l'essence et le réactif. Dans l'eau du bain-marie plonge un thermomètre. On allume le brûleur de Bunsen et on

place dans la capsule intérieure le volume exactement mesuré de réactif et les 5 gouttes d'essence. On dépose cette petite capsule sur l'eau où elle flotte, et le chronomètre à la main on attend le moment précis où la fluorescence apparaît. A l'instant exact où l'on voit le fond de la capsule s'illuminer, on met le chronomètre en marche, puis on éteint le brûleur de Bunsen. On arrête la marche du chronomètre au moment où le fond de la capsule cesse d'être visible.

Ce procédé nous a servi également à déterminer la température à laquelle le phénomène commence, en éclairant la pièce et en effectuant la lecture de l'échelle thermométrique au début de la fluorescence. Mais cette détermination doit faire l'objet d'une opération spéciale. Il est impossible, après avoir habitué l'œil à une source lumineuse aussi faible soit-elle pour effectuer la lecture thermométrique, de continuer à observer dans l'obscurité. La détermination de la durée d'une part, celle de la température où le phénomène apparaît ou disparaît d'autre part, doivent être fournis par des opérations distinctes.

Enfin pour corriger dans la mesure du possible les causes d'erreur attachées à cette méthode nous avons pris les précautions suivantes :

1° Nous avons placé sur le bain-marie, à côté de la capsule contenant les essences en solution potassico-alcoolique, une autre capsule semblable, mais vide, afin de mieux saisir par comparaison le moment précis où apparaît la fluorescence.

2° Nous avons répété deux ou trois fois les mêmes déterminations et nous avons pris la moyenne des

résultats trouvés. Ces déterminations ne sont pas sans difficultés. La fluorescence n'apparaît pas brusquement de même qu'elle ne disparaît pas tout d'un coup. D'abord faible, son intensité croît rapidement puis reste stationnaire un instant et diminue ensuite progressivement, mais beaucoup plus lentement.

Si le point d'apparition est facile à saisir il n'en est pas de même du point où le phénomène cesse. Mais néanmoins nous sommes arrivés, à la suite d'un grand nombre d'opérations, à des résultats assez comparables.

Quelques essences brillent à la température ordinaire avec la potasse alcoolique. Nous pouvons citer comme appartenant à ce groupe les essences de badiane et de romarin. Mais la température optima paraît être vers 30°-35°. Il n'y a presque pas d'essences (parmi celles bien entendu qui jouissent de propriétés fluorescentes), qui ne donnent au-dessous de 40° une lumière plus ou moins visible. L'intensité va en général en augmentant avec la température et atteint son maximum à l'ébullition de la solution saturée de potasse alcoolique, c'est-à-dire vers 89°-90° environ. Mais si à cette température l'intensité est maximum, la durée est loin d'atteindre celle que l'on observe à la température où elle apparaît (30°-35°).

Il n'est pas possible d'attribuer cette durée moindre à température élevée, à la volatisation plus rapide à l'ébullition, car les huiles essentielles forment avec la solution alcoolique saturée de potasse caustique un liquide parfaitement homogène et peu volatil.

Du reste nous avons pu répéter, avec de l'essence de térébenthine, dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant qui supprime toute évaporation de l'huile essentielle, des déterminations analogues qui nous ont amené à des conclusions identiques.

Il paraît donc y avoir une même énergie lumineuse constante et, si à froid la fluorescence est invisible, cela tient sans doute à ce que, durant beaucoup plus longtemps, elle n'est pas assez intense pour être perçue par la rétine.

Quant à l'*Esculine* (glucoside du maronnier d'Inde, *Esculus hypocastanum* Sapindacées), c'est elle qui nous a fourni les plus beaux résultats. Une trace d'Esculine dans deux ou trois c.c. de réactif nous a donné, à froid, une belle fluorescence très sensible encore après dix-huit heures. Pour éviter les erreurs de pesées, nous avons eu recours à des solutions alcooliques titrées d'Esculine. L'une à 1 p. 1.000 (dont 1 c.c. = 0.001) et l'autre à 1 p. 10.000 (1 c.c. = 0,0001), en prenant 10 c.c. de la première solution et 90 c.c. d'alcool à 90°. Nous avons obtenu des résultats très nets avec 2/10 de milligr. d'Esculine. Une solution aqueuse ou hydroalcoolique d'Esculine à 1 p. 100.000 (0.01 dans un litre d'eau) est très nettement fluorescente.

Enfin les variations de température n'influent pas sur la fluorescence de la solution alcoolico-potassique d'Esculine. Elle se produit aussi bien à l'ébullition qu'à la température ordinaire. Nous avons même pu l'obtenir au sein d'un mélange réfrigérant à la température de — 12°.

Étude des différentes essences. — Nous avons pu effectuer nos déterminations avec des essences très pures et de provenance authentique, mises à notre disposition par M. le professeur Florence à qui nous adressons ici tous nos remerciements. Nous avons déjà vu que parmi les huiles essentielles certaines donnent avec la potasse alcoolique la réaction de fluorescence à la température ordinaire.

D'autres, au contraire, ne donnent de résultats qu'à une température plus ou moins élevée. Enfin il est un certain nombre d'essences qui ne donnent jamais la réaction, quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère. Les résultats les plus beaux ont été observés avec les essences des Labiées et les essences des Rutacées.

ESSENCES DES LABIÉES. — Cette famille est particulièrement riche en plantes à essences et ces essences deviennent presque toutes fluorescentes en solution potassico-alcoolique.

L'essence de *romarin*, même très récente, donne en solution alcoolico-potassique une fluorescence dont la durée atteint quatre minutes. L'intensité et la durée de ce phénomène sont considérablement augmentées si l'on emploie une essence ancienne ou résinifiée. Elle peut durer alors jusqu'à sept minutes et la fluorescence produite peut égaler en intensité celle de l'Esculine.

L'essence de *thym* donne des résultats analogues : moins durables cependant, puisqu'avec des essences plus ou moins anciennes nous avons obtenu des

résultats variant entre deux et trois minutes. Le temps paraît exercer sur l'essence de thym une action moins profonde que sur l'essence de romarin.

Nous avons cherché à nous rendre compte si la proportion de thymol que contient une essence de thym influait sur la durée ou sur l'intensité du phénomène lumineux. Il n'en est rien. Différentes essences de thym dans lesquels nous avons dosé le thymol et où nous l'avons trouvé en proportions très différentes nous ont cependant donné des résultats presque identiques. De plus, une essence de thym dans laquelle nous avons dissout une forte proportion de thymol jouissait exactement des mêmes propriétés que l'essence primitive. Enfin, ajoutons que le thymol seul ne donne pas la réaction.

L'essence de *lavande* véritable donne une belle réaction, mais dont la durée ne dépasse pas une minute à une minute et demie, tandis qu'avec l'*essence d'aspic*, cette réaction peut être observée pendant dix minutes. Si l'on fait des mélanges de l'une et de l'autre de ces deux essences dans les proportions de 20, 40, 60, 80 % d'essence d'aspic, on obtient comme durée des nombres qui viennent s'échelonner entre une minute et dix minutes.

Voici d'ailleurs les résultats numériques auxquels nous sommes parvenus.

Essence de lavande						
(Lavande vera). .	100	80	60	40	20	0
Essence d'aspic (La-						
vande spica). . .	0	20	40	60	80	100
Durée observée . .	1 ^m 30'	2 ^m 40'	4 ^m 30'	5 ^m	6 ^m 30'	10 ^m

Il serait sans doute exagéré de conclure qu'il y a proportionnalité entre la durée de la fluorescence et la quantité d'essence d'aspic que peut contenir une essence de lavande du commerce. Mais ce qui est incontestable c'est que ces deux facteurs varient dans le même sens, et s'il n'y a pas possibilité de déterminer rigoureusement les proportions relatives d'essence de *Lavandula vera* et *L. spica*, il y a là un procédé pratique pour les distinguer l'une de l'autre et même pour reconnaître la falsification, si la proportion d'essence d'aspic ajoutée est notable.

Une relation analogue bien que moins accusée a été trouvée parmi les essences de *menthe* de diverses origines.

Les essences de menthe du commerce donnent une fluorescence très nette et assez durable, tandis que les essences anglaises, si appréciées à juste titre, ne donnent qu'une réaction faible et fugitive. Une très faible proportion de la première ajoutée à la seconde lui communique immédiatement des propriétés optiques qu'elle ne possédait pas.

ESSENCES DES RUTACÉES. — C'est dans ce groupe que l'on rencontre les essences donnant, après celles des Labiées, les plus belles réactions.

L'essence de *citron* donne une fluorescence dont la durée peut atteindre trois à quatre minutes, elle est mieux accusée avec l'essence résinifiée et cette résinification (nous nous servons de ce mot pour désigner les modifications apportées par le temps sur les huiles essentielles, modifications dont nous igno-

rons la nature) est plus rapide avec l'essence de citron qu'avec aucune autre essence. En effectuant plusieurs fois les réactions à plusieurs jours d'intervalle avec une essence de citron que nous conservions dans un flacon non bouché, nous avons pu nous rendre compte de la marche du phénomène qui chaque fois augmentait de durée et d'intensité d'une façon très appréciable.

L'essence de citron par expression paraît donner une plus belle réaction que l'essence par distillation. De plus, la durée est généralement supérieure avec la première. Il paraît donc y avoir là un moyen de reconnaître le procédé d'extraction d'une essence de citron. Ce procédé serait facilement applicable si l'on opérait sur des essences récentes; mais avec des essences déjà anciennes, la réaction se complique et il n'est guère possible de les caractériser. Avec des essences très anciennes et obtenues par l'un ou l'autre mode d'extraction, nous avons pu réaliser des fluorescences atteignant parfois jusqu'à cinq et même six minutes.

L'essence de *néroly* est après l'essence de romarin celle qui nous a fourni avec la potasse alcoolique le phénomène lumineux le plus durable, en même temps que le plus intense.

On n'observe rien à froid, mais seulement à une température élevée (60, 65°); des déterminations faites avec des essences diverses (*néroly* du Midi, *néroly* de Paris, essence récente, essence résinifiée) nous ont fourni des résultats presque identiques. Contrairement à ce qui arrive pour les autres essences, le

temps ne semble pas apporter à la constitution de l'essence de néroly des modifications bien profondes. Enfin nous avons pu reproduire avec une essence de néroly dite « essence synthétique », trouvée dans le commerce, une réaction analogue. Si l'on rapproche ce fait de cet autre, que presque tous les composés organiques synthétiques, même voisins des essences (salicylate de méthyle, gaïacol) ne sont pas fluorescents, nous sommes en présence d'une anomalie et nous avons pensé de suite que certains fabricants d'essences synthétiques, pour donner à leurs produits les parfums caractéristiques de la plante (parfums auxquels on parvient rarement par la synthèse), ajoutent aux essences qu'ils obtiennent artificiellement une petite quantité d'essence naturelle. Dans le cas qui nous occupe, une petite quantité d'essence de néroly ajoutée à un produit synthétique, suffirait à lui communiquer les propriétés citées plus haut. Or, en mélangeant à des essences synthétiques (ne donnant pas la réaction) une petite quantité (4 à 5 0/0) d'essence de néroly, nous avons obtenu des résultats analogues.

Avec l'essence de *cédrat* on n'obtient rien en employant le manuel opératoire cité plus haut. Il faut employer un artifice : diluer de moitié avec l'alcool absolu la solution alcoolique de potasse et chauffer jusqu'à la température de l'ébullition.

Enfin l'essence de *Portugal* ne donne pas la réaction.

Avec l'essence de *bergamote* nous n'avons pas obtenu de résultats comparables. Certaines essences

nous ont donné des résultats bien nets, nous avons obtenu des résultats négatifs avec beaucoup d'autres.

En résumé nous pouvons considérer dans les essences de la famille des Rutacées, deux groupes bien distincts. Le premier groupe comprend des essences ne donnant pas la réaction, ou ne donnant qu'une réaction vague et fugitive et qu'il est souvent impossible d'obtenir sans avoir recours à des artifices spéciaux (dilution de la solution alcoolique de potasse, élévation de la température jusqu'à l'ébullition, etc.). C'est à ce groupe qu'appartiennent les essences de Portugal et de cédrat. Un second groupe d'essences donne au contraire des réactions très nettes et durables. C'est à ce groupe qu'appartiennent les essences de citron, de néroly, cette dernière surtout donnant de très beaux résultats.

Parmi les autres essences, nous pouvons citer comme donnant une belle fluorescence en solution alcoolico-potassique :

L'essence d'*anis vert* (*Pimpinella anisum*), assez durable, mais peu intense.

Les essences des diverses *badianes* (*Illicium anisatum*, *I. religiosum*, *I. parviflorum*) donnent une réaction plus intense que celle de l'anis vert, mais par contre, moins persistante.

L'essence de *genièvre* (*juniperus communis*) même récente, donne une réaction à peine sensible, tandis que cette même essence résinifiée donne une fluorescence bien appréciable.

On peut en dire autant de l'essence de *geranium rosat* et de *pelargonium* avec cette différence que le

phénomène lumineux n'apparaît qu'à température plus élevée. Quant à l'essence de *rose* elle brille à froid en solution alcoolique. Il y a donc là un procédé pour distinguer l'essence de rose véritable de l'essence de géranium rosat, mais non de déceler l'addition de la seconde à la première, dans le cas où il y aurait mélange, puisque avec une trace d'essence de rose vraie le phénomène se produit à la température ordinaire.

Les essences de *santal*, de *sassafras*, de *cèdre*, de *cajéput*, de *girofle*, donnent des réactions fugitives mais incontestables.

L'essence de *térébenthine* est de toutes les essences celle qui montre le mieux l'influence du temps sur la constitution et les propriétés des huiles essentielles. L'essence récente donne à peine la réaction, mais au fur et à mesure qu'elle se résinifie, la fluorescence devient de plus en plus nette pour atteindre avec les essences très anciennes le degré de netteté et la durée que nous avons obtenus avec l'essence de romarin ou avec l'essence de néroly. Cette propriété n'est pas la seule modifiée par le vieillissement de l'essence de *terébenthine* (phénomène auquel sans trop savoir pourquoi on donne le nom d'ozonisation). Il est parfaitement démontré aujourd'hui que l'ozone ne joue aucun rôle dans cette transformation puisqu'une essence récente saturée artificiellement d'ozone ne jouit pas des propriétés de l'essence vieillie (réaction du sang avec la teinture de gaïac et l'essence de *térébenthine* résinifiée).

Si, comme nous l'avons fait, on distille de l'essence

de térébenthine vieillie, c'est-à-dire donnant bien la réaction de fluorescence, l'essence qui passe à la distillation ne possède plus la même propriété, mais l'essence qui reste dans l'appareil distillatoire n'a pas perdu sa propriété de briller en solution alcoolico-potassique. Si l'on pousse plus loin la distillation de façon à obtenir un résidu goudronneux, ce résidu ne donne pas la réaction. Il est cependant capable de la donner si on le dissout dans l'essence qui vient de distiller et qui est dépourvue de cette propriété.

Le phénomène semble donc dû à l'action sur la potasse d'un composé peu ou pas volatil provenant de l'oxydation de l'huile essentielle.

A côté de l'essence de térébenthine il convient de citer le *térébène* qui cependant n'est pas une huile essentielle et qui donne une magnifique réaction.

Enfin, de tous les produits qui se rapprochent par leur origine de l'essence de térébenthine (térébenthine de Venise, de Bordeaux, colophane, galipot, etc.), aucun ne jouit de propriétés analogues.

L'essence de *macis* donne une faible réaction, tandis que l'on n'obtient rien avec l'essence de *muscades*, d'où un moyen de les distinguer.

L'essence de *camomille* est une de celles qui brillent à froid. La durée peut atteindre cinq minutes.

L'essence de *rue* a des caractères analogues, mais le phénomène n'apparaît que vers 35°.

Enfin, il existe des essences pour lesquelles la réaction est négative, quelle que soit la température à laquelle on opère, quelle que soit l'ancienneté de

l'essence, quel que soit enfin l'agent d'hydratation employé. Comme essences appartenant à ce groupe, nous citerons les essences de cannelle de Chine, cannelle de Ceylan, Wintergreen, eucalyptus, etc.

L'essence d'amandes amères donne avec la potasse caustique une masse solide.

Tous ces résultats sont d'ailleurs consignés dans le tableau de la page 46.

Enfin, nous avons constaté que la réaction était négative avec tous les composés organiques voisins des essences (salicylate de méthyle, gaïacol, créosote, camphre, thymol, menthol, eucalyptol, vanilline, coumarine, ionone), et avec tous les composés qui entrent dans une proportion plus ou moins notable dans la composition de quelques essences.

Enfin, parmi les huiles fixes, on rencontre parfois des huiles donnant la réaction. C'est ainsi que l'huile de lin donne une fluorescence assez sensible. Il est à remarquer que cette huile est siccatrice, c'est-à-dire que le temps lui fait subir une transformation analogue sans doute à celle qu'il fait subir aux huiles essentielles. Mais les fluorescences que l'on obtient avec les huiles fixes sont incomparablement moins intenses que celles fournies par les huiles essentielles; il faut, pour s'en rendre compte, opérer sur de grandes quantités et faire en grand des saponifications.

Nous avons obtenu avec une *huile de cade* une belle réaction; cette huile était désignée sous le nom d'« huile de cade vraie ». Cependant avec aucune autre huile de cade soit vraie, soit vétérinaire, nous n'avons pu la répéter. Cela prouve une fois de

ESSENCES	TEMPÉRATURE OPTIMA	DURÉE	
		Essence récente	Essence resinifiée
Absinthe		2' 25"	
Anis vert	36°-40°	2' à 3'	
Amandes amères . .	Masse solide.		
Badiane.	34°	1' à 30"	2'
Bergamote	??		
Camomille	15°	5'	
Cannelle de Ceylan .	Réaction négative.		
Cannelle de Chine .	—	—	
Cédrat	89°-90°	20"	
Cèdre.	30°	10"	
Citron	32°-35°	3'	4' 30"
Cubèbe		20"	
Cumin	à froid	3'	
Eucalyptus	négative		
Genièvre	35°	1'	
Géranium rosat . . .	55°-58°	1' 30"	
Girofle	30°-35°	1'	
Lavande vraie. . . .	28°-30°	1' 30"	
— aspic.	30°-32°	10'	
Macis	35°	2'	
Menthe anglaise. . .	25°-28°	1' 20"	
— française	25°-30°	2' 30"	
Muscade	R. négative		
Néroly	60°-65°	4'	
Portugal	R. négative		
Romarin	30°-32°	4'	7'
Rose	à froid	4'	
Rue.	25°	5" à 30"	
Santal	30°-35°	30" à 40"	
Sassafras	30°-35°	40" à 50"	
Térébenthine	40°	1'	4'
Thym.	32°-35°	3'	3' 30"
Wintergreen	R. négative		

plus que le produit connu sous le nom d'huile de cade n'est jamais semblable à lui-même. Peut-être l'huile en question provenait-elle d'un *Juniperus* particulier et était-elle très ancienne, c'est ce que nous ignorons.

L'esculine paraît être seule parmi les alcaloïdes ou les glucosides à jouir de cette propriété ; avec aucun autre nous n'avons obtenu des résultats (santonine, spartéine, esérine, pelletièreine, cotoïne, digitale, etc.), sauf la quassine qui nous a donné une fluorescence excessivement faible et fugitive.

Influence de certains corps sur les phénomènes de fluorescence d'origine chimique. — Si certains agents physiques (chaleur) favorisent ou entravent la fluorescence des essences en solution alcoolico-potassique, la présence de certains composés chimiques ont une influence plus grande encore. Les réducteurs (bisulfites, sels ferreux, aldéhydes) empêchent totalement la fluorescence ; cette observation a son importance lorsqu'il s'agit de préparer le réactif. Il est en effet, absolument indispensable d'employer l'alcool pur, sans quoi la présence d'une trace d'aldéhyde empêche toute fluorescence ; les oxydants (eau oxygénée), ont une tendance à favoriser, mais l'eau empêche la fluorescence de l'esculine, de même que celle d'un grand nombre d'huiles essentielles. Enfin les acides faibles (en petite quantité bien entendu pour ne pas neutraliser l'alcalinité du réactif), les sels neutres, ne paraissent pas avoir d'action ou n'en ont que par la dilution qu'ils apportent.

Action sur la plaque photographique. — De même que ceux d'origine mécanique, les phénomènes de fluorescence d'origine chimique sont capables d'impressionner une plaque photographique ; si ce fait est difficile à prouver avec les huiles essentielles à cause de la trop faible durée du phénomène lumineux, il est facile à prouver avec l'esculine. La pose a dû être prolongée aussi longtemps que possible (vingt-quatre heures). Le dispositif adopté était le suivant : une capsule en porcelaine contenant la solution alcoolique de potasse, (10 c.c. environ) et l'esculine (0 gr. 10) ; au-dessus, une grille métallique, puis une plaque au gélatino-bromure d'argent, la face gélatinée tournée contre la capsule. En recouvrant le tout d'une grande capsule, en obturant tous les orifices par lesquels la lumière pourrait s'infiltrer et en abandonnant quarante-huit heures (durée plus que suffisante pour que tout phénomène lumineux ait disparu), nous avons obtenu au développement sur la plaque photographique une image très nette de la grille métallique.

Il est probable que les fluorescences des huiles essentielles seraient aussi capables d'impressionner la plaque, mais que leur trop faible durée est la cause de notre insuccès.

Enfin ajoutons que les fluorescences d'origine chimique ne jouissent pas non plus de la propriété de décharger un électroscope à feuilles d'or.

Les essences donnant la réaction sont très différentes au point de vue de leur constitution, ce qui fait qu'il est impossible de dire à quel composé orga-

nique ou à quelle fonction chimique est liée cette propriété.

Les essences contenant des phénols et leurs dérivés, paraissent être celles qui donnent les plus beaux résultats : l'essence de thym (thymol), de girofle (eugénol), de badiane (anéthol) ; viennent ensuite les acétones : carvone (essence de carvi), thuyone (essence d'absinthe), les terpènes ou sesquiterpènes (térébenthine, genièvre, citron).

Les aldéhydes ne paraissent pas jouir de ces propriétés : aldéhyde benzylique (amandes amères), aldéhyde cinnamique (cannelle de Chine, cannelle de Ceylan) ; il y a exception pour l'aldéhyde cuminique (essence de cumin).

QUATRIÈME PARTIE

Applications pratiques.

Les phénomènes que nous venons de décrire et d'étudier sont susceptibles, au point de vue pharmaceutique, d'applications très intéressantes.

I. — *Applications des fluorescences d'origine mécanique.*

C'est un moyen très rapide de constater la présence du sucre dans quelques médicaments où on a pu l'ajouter frauduleusement. Ainsi, nous avons pu constater la présence de la saccharose dans de l'antipyrine trouvée dans le commerce. Si cette antipyrine est en petits cristaux, cas le plus général, il suffit d'écraser ces cristaux dans l'obscurité, l'antipyrine pure ne donne rien, tandis que l'antipyrine additionnée de saccharose donne par le choc des aigrettes dans l'obscurité; si l'antipyrine est pulvérisée il suffit de dissoudre dans le moins possible d'eau

distillée, de faire cristalliser et de sécher les petits cristaux obtenus, avec lesquelles on fait les essais cités plus haut.

Par un procédé identique nous avons pu déceler dans un glycérophosphate de chaux du commerce la présence de la lactose et du sucre cristallisé dans un acide tartrique granulé. Ces procédés n'ont pas évidemment la valeur de la recherche à la liqueur de Fehling après interversion avec l'acide chlorhydrique étendu, ce moyen permettant le dosage, tandis qu'en aucun cas notre procédé ne peut servir de moyen de dosage. Mais il est utile de signaler ici ces applications, pour prouver que l'on peut par des méthodes purement physiques et sans l'emploi d'aucun réactif, déceler ces falsifications.

Nous avons pu, en mélangeant dans diverses proportions du sucre cristallisé et de l'acide tartrique granulé constater que le phénomène devient parfaitement visible dès que la teneur en sucre de l'acide tartrique atteint 5 à 6. p. 100, résultat bien suffisant, puisque les falsificateurs ne se contentent généralement pas d'en ajouter des traces. L'échantillon cité plus haut a été titré à la liqueur de Fehling après ébullition avec HCl étendu et en contenait 28 p. 100.

Les propriétés optiques du valérianate de quinine pourraient servir à le différencier des autres sels de quinine dans le cas où on lui aurait substitué le sulfate ou le chlorhydrate de cet alcaloïde, auquel on aurait donné l'odeur caractéristique au moyen d'une goutte d'essence de valériane ou de valérianate

d'ammoniaque. Mais, dans ce cas, l'aspect seul des cristaux mettrait sur la voie et accuserait une falsification.

II. — *Applications des fluorescences d'origine chimique.*

Si l'étude des phénomènes de fluorescence d'origine mécanique n'est pas susceptible d'applications bien intéressantes au point de vue pharmaceutique, il n'en est pas de même de l'étude des phénomènes de fluorescence d'origine chimique, qui permettent, dans une certaine mesure, de rechercher les falsifications des essences.

Ce procédé n'offre pas assurément les garanties que l'on est en droit de demander à la détermination des constantes physiques ou chimiques des essences suspectes. Mais la méthode que nous exposons offre un incontestable avantage, c'est d'exiger une quantité insignifiante de substance, puisque deux ou trois gouttes suffisent généralement, avantage qui n'est pas sans valeur pour les essences d'un prix élevé (rose, camomille).

1° On peut distinguer l'essence de rose de l'essence de géranium rosat ou de celle de pélargonium. en se rappelant que l'essence de rose brille à froid en solution alcoolico-potassique, tandis qu'il faut chauffer pour obtenir avec les autres essences, le même phénomène.

2° On peut non seulement distinguer l'essence de lavande de l'essence d'aspic, mais même évaluer

approximativement la quantité de l'une ajoutée à l'autre (voir à ce sujet les résultats cités plus haut).

3° On peut reconnaître une essence de citron par expression de l'essence obtenue par distillation. Nous avons vu en effet que la première essence donne une réaction beaucoup plus nette que la seconde.

4° On peut, pour presque toutes les essences, se rendre compte de leur ancienneté, en comparant l'intensité du phénomène lumineux obtenu, avec l'intensité que donne la même essence lorsqu'elle est récente. Cette remarque est applicable aux essences de thym, de romarin, de camomille, de néroly et surtout à l'essence de térébenthine.

Au point de vue de l'essai des médicaments, ces observations peuvent donner d'utiles indications, par exemple pour se rendre compte de la pureté des essences employées à la préparation des capsules médicamenteuses (santal, térébenthine) : une seule capsule suffit à cet essai. On obtient une fluorescence fugitive avec le contenu d'une seule capsule récente que l'on écrase et dont on laisse tomber le contenu dans la solution alcoolico-potassique chauffée, tandis qu'avec une capsule ancienne ou préparée avec une essence résinifiée, la réaction est très nette. De même l'essence de cèdre donne une réaction beaucoup plus sensible que l'essence de santal, ce qui peut servir à reconnaître la substitution de l'une à l'autre dans la préparation des capsules médicamenteuses.

Enfin, si les capsules d'essence de térébenthine donnent la réaction, les capsules de térébenthine de Venise ne donnent jamais de phénomènes lumineux.

CONCLUSIONS

1° Tous les phénomènes de fluorescence sont le résultat de la transformation en énergie lumineuse, de l'énergie calorifique, électrique, mécanique, chimique ou lumineuse.

2° Les fluorescences d'origine mécanique peuvent être provoquées par l'écrasement, la pulvérisation, la trituration.

L'état cristalin est indispensable à la production de ces phénomènes qui cessent dès que l'état amorphe et pulvérulent remplace l'état cristallin. Les rayons lumineux émis sont capables d'impressionner la plaque photographique.

3° Les fluorescences d'origine chimique peuvent être observées sur des corps très différents au point de vue de la constitution : certaines essences et l'esculine sont, parmi les composés organiques, ceux

qui donnent les meilleurs résultats quand on les traite soit à froid, soit à chaud par une solution alcoolique saturée de potasse caustique.

4° Ces constatations sont susceptibles d'applications pratiques pour la recherche des altérations des essences et de leurs falsifications.

Vu :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
A. FLORENCE.

Vu :

LE DOYEN,
LORTET.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
Président du Conseil de l'Université,
G. COMPAYRÈ.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- Journal de Pharmacie et des sciences accessoires*, 1821, VII, 579.
- R. DUBOIS. — *Comptes rendus Acad. des Sciences*, 1901, 431.
- Leçons de physiologie générale et comparée (2 derniers chapitres : Photogénèse), Paris 1898, Carré et Naud.
- JAMAIN. — Cours de physique de l'Ecole polytechnique, II.
- LEBON. — La dissociation de la matière, *Revue scientifique*, 1902, XIX, XX, XXI.
- BERTRAND. — A new fluorescent, *Med. Rec.*, New-York, 1896, I, 86.
- GESSARD. — Sur la fonction fluorescigène des microbes, *Annales de l'Institut Pasteur*, Paris, 1892.
- NOAK. — Verzeichniss Fluoreszierender.
- SCHMIDT. — Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz, Leipzig, 1896.
- RADZIEWSKY. — Sur les composés organiques phosphorescents, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, 1877, LXXXIV, 305.
- Réponse aux remarques de Chevreul concernant la phosphorescence des corps organiques, *Ibid.*, 656.
- CHEVREUL. — Remarques sur une note récente de M. Radziewsky relative à la phosphorescence des corps organiques, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, LXXXIV, 313, 325.
- RADZIEWSKY. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1877, 70.
- Mémoires du Muséum*, Paris, XII, 367.
- WÜRTZ. — Dictionnaire de Chimie, I, 181, 182 ; II, 232, 233 ; III, 1259, 1261.
- CRÉ. — Sur quelques nouveaux cas de phosphorescence chez les végétaux, *C. R. Acad. des Sciences*, 1881, XCIII, 853.
- H. PARINAUD. — La vision au point de vue physiologique, Paris, Octave Doin, 1898.
- R. DUBOIS. — De l'action de la lumière émise par les êtres vivants sur les plaques au gélatino-bromure, *C. R. Soc. de Biol.*, Paris, 1885, 232, 233.

BÉCLÈRE. — *Archives d'électricité médicale*, 1899, p. 469.

BAUR. — Thèse inaugurale, Lyon, 1901. Étude expérimentale de l'action physiologique de l'ozone.

BORDIER ET BRIDON. — Sur quelques phénomènes de fluorescence d'origine mécanique, observés sur des produits pharmaceutiques, *Bulletin de la Société de Pharmacie de Lyon*, (février 1903) et *Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences* (Angers, août 1903).

BORDIER ET BRIDON. — Sur quelques phénomènes de fluorescence d'origine chimique observés sur des produits pharmaceutiques, *Bulletin de la Société de Pharmacie de Lyon*, (avril, mai 1903) et *Congrès de l'association française pour l'avancement des sciences* (Angers, août 1903).

TABLE DES MATIÈRES

Préface	1
Introduction	3
Historique	5
Considérations générales sur les phénomènes de fluorescence. . .	8
Phénomènes de fluorescence d'origine mécanique.	14
Action sur la plaque photographique	17
Influence de l'état cristallin.	19
Phénomènes de fluorescence d'origine chimique	23
Intensité	26
Examen spectroscopique.	28
Technique à employer.	29
Étude des différentes essences	37
Influence de certains corps sur les fluorescences chimiques. . .	47
Action sur la plaque photographique	48
Applications pratiques.	51
Applications des fluorescences d'origine mécanique	51
Applications des fluorescences d'origine chimique	53
Conclusions	55
Index bibliographique.	57

LYON

IMPRIMERIE A. STORCK ET C^{ie}

Rue de la Méditerranée, 8
